

氏 名 尾古 昌崇

授与した学位 博士

専攻分野の名称 理学

学位授与番号 博甲第4122号

学位授与の日付 平成22年 3月25日

学位授与の要件 自然科学研究科 先端基礎科学専攻

(学位規則第5条第1項該当)

学位論文の題目 価数揺動を示す Eu 化合物における X 線吸収分光及び磁気円二色性の理論的研究

論文審査委員 教授 原田 勲 教授 大嶋 孝吉 准教授 市岡 優典

学位論文内容の要旨

Eu-遷移金属間化合物では、価数揺動を示すものが多く知られており、温度、圧力、磁場の変化により価数転移が誘起されるものがある。中には価数の変化が約 0.5 に及ぶものもあり、これらの現象およびそのメカニズムを統一的に理解することはこれらの物性を理解する上で大変重要なことである。

一方、測定手段としての X 線吸収分光(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)は、エネルギー可変の高エネルギー X 線を用いた分光で、元素選択性と殻選択性という特徴を備えており、物質の電氣的、磁氣的性質の微視的な情報を得るための強力な手段として知られている。これらの選択性は価数揺動系における価数転移の問題の研究にも有用であり、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ などにおける温度誘起価数転移の XAS を用いた研究がこれまでも報告されている。近年、磁場発生技術と X 線測定技術の発達によって 40T を越える高磁場中での XAS が可能となり、磁場誘起価数転移を研究するための手段として定着しつつある。また、磁性体に X 線を照射したとき、左右の円偏光に対する吸収係数の差を用いた X 線磁気円二色性(Magnetic Circular Dichroism: XMCD)の観測も近年盛んに行われ、元素・殻選択的に目標となる電子系を選び、その磁氣的状態を研究する手法も盛んに用いられている。XMCD は XAS よりも詳細な情報が与えられることが知られている。

最近、松田らによって $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$ や EuNi_2P_2 における Eu L 端 XAS、XMCD スペクトルが高磁場下で観測され、両物質でのスペクトルとも Eu の 2 価成分と、3 価成分に対応する 2 つのピークが見られることが示された。彼らは現象論的モデルに基づき、XAS における 2 ピークの強度の磁場変化が有効価数の変化に対応することを明かにし、XAS スペクトルから有効価数を見積もった。しかしながら、これらの系における XMCD スペクトルの理論は無く、それらのメカニズムや磁化曲線などとの関係が明らかになることが期待されていた。

本研究では、上記物質を具体例とし、従来の研究では取り入れられていなかった Eu 3 価状態の磁氣的励起状態をも考慮したモデルを構築してスペクトルを再現、それらのスペクトルの磁場変化と価数及び磁化との関係を調べた。その結果、XAS 及び XMCD スペクトルの 2 ピークはそれぞれ Eu 3 価および Eu 2 価状態に対応し、その強度が有効価数や磁化と密接に関係することが明かになった。このように、本来非磁性だと思われていた Eu 3 価の基底状態は有限磁場下で磁氣的な励起状態と混成(van Vleck 項)し、さらに価数の異なる Eu 2 価の磁氣的基底状態との混成によってその効果が増強されることにより、XMCD には Eu 3 価および Eu 2 価に対応するピークが同じオーダーで存在することが明らかにされた。また、磁化は Eu 2 価成分と Eu 3 価成分の和として観測されるが、XMCD スペクトルでは、それぞれの価数に対応する磁化、即ち価数選択的な磁化を分離して観測出来ることがわかった。論文では、これら XAS や XMCD スペクトルの磁場変化や有効価数及び磁化を示し、それらの間の対応関係を議論する。

論文審査結果の要旨

本論文は、岡山大の原田研究室がここ何年か取り組んできた希土類と遷移金属を含む磁性体の X 線吸収分光 (XAS)、X 線磁気円二色性 (XMCD) の理論に、新たな展開をもたらす優れた研究である。最近、松田達によって行われた“超強磁場下での磁場誘起価数転移を XAS, XMCD を用いて観測する”という、最先端 X 線実験の結果を解析し、希土類イオンの価数の異なる状態に関する電子状態を明らかにするとともに、それらがいかに X 線によって観測されるかを議論した論文で、価数転移に新たな知見をもたらすとともに、この分野に新しい視点を切り拓く研究である。

論文では、価数揺動現象を示す Eu 化合物、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$, EuNi_2P_2 、の 2 つの物質を具体的な例として取り上げ、価数揺動に対する有効モデルを構築するとともに、それらの電子状態と XAS, XMCD の関係について研究している。彼は XAS, XMCD で見られる 2 つのピークの起源を、磁場中での Eu の 2 つの価数状態、 $4f^6$, $4f^7$ に対応させ、更に局在した f 電子と遍歴する伝導電子の混成によるこれら 2 つの価数状態間の混成を考慮することにより、XAS, XMCD スペクトルの再現に成功している。特に、 $4f^6$ に対応する XMCD ピークは、その基底状態が全角運動量 $J=0$ の非磁気的状態にあることを考えると不思議な現象で、これまで謎とされてきた。尾古氏はこの問題を、それまで無視されてきた $4f^6$ 状態の磁氣的励起状態を考慮し、更に磁氣的な $4f^7$ 状態との混成を考慮することにより解決できることを明らかにした。そして、彼は数値計算プログラムを独自のアイデアで拡張し、XAS, XMCD スペクトルを定量的に実験結果と比較し確かめている。このようなモデルは、これまでにはない新しいもので、XAS の実験結果を説明するばかりでなく、XMCD の磁場変化により、価数の異なる状態の部分磁化が個別に観測されることを示した。

以上のように、本論文は強磁場下での磁場誘起価数転移における XAS, XMCD の機構を明らかにし、それらを具体的な実験結果と関連付けて議論している。実験との関連を十分に意識し、理論を展開するこの研究手法は、正当な研究姿勢である。また、価数の異なる状態の部分磁化が個別に観測されることを示した点が高く評価され、今後この新しい分野の更なる発展が期待される。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士学位論文に十分値するものと認定する。